

3

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60123538 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 07 . 85**

(51) Int. Cl. **C08J 5/24**
B29B 11/16
C08L 87/00

(21) Application number: **58230541**

(22) Date of filing: **08 . 12 . 83**

(71) Applicant: **SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD**

(72) Inventor: **OISHI ARATA**
HANIYUDA TOSHIAKI
YAMADA KUNIYOSHI
SHIBATA JOJI

(54) ULTRAVIOLET-CURABLE PREPREG

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a prepreg composed of a reinforcing fiber, UV-curable resin, UV-curing catalyst, and a pigment which changes its color with ultraviolet radiation, having a weatherable layer at one of the prepreg surfaces, and furnished with a film which is integrated with the resin after curing.

CONSTITUTION: 100pts.wt. of a UV-curable resin (epoxyacrylate resin) is diluted with styrene. 0.1W5pts.wt. of a UV-curing catalyst (e.g. diacetyl, benzophenone, etc.) and 0.001W1pt.wt. of a pigment

which changes its color with ultraviolet radiation (e.g. methylene blue, diazine, etc.) are dissolved or dispersed in the above solution, and thereafter, an isocyanate is mixed and dissolved in the solution. A glass fiber substrate (chopped strand mat) is immersed in the above product without delay, and defoamed. As an alternative method, the impregnated glass fiber substrate is laminated with a liner film, pressed and defoamed with a roller, and left in an aluminum foil paper for a whole day and night to obtain the objective prepreg sheet.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio.

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-123538

⑨ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月2日

C 08 J 5/24

7224-4F

B 29 B 11/16

7206-4F

C 08 L 87/00

7445-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 紫外線硬化型プリプレグ

⑯ 特 願 昭58-230541

⑰ 出 願 昭58(1983)12月8日

⑱ 発 明 者	大 石	新	東京都大田区東雪谷3-21-17
⑱ 発 明 者	羽 入 田	利 明	横浜市磯子区上中里町1028 17-1722
⑱ 発 明 者	山 田	訓 義	前橋市元総社町143 上信コーポ818
⑱ 発 明 者	柴 田	譲 治	本庄市日の出2-4-20
⑰ 出 願 人	昭和高分子株式会社		東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
⑲ 代 理 人	弁理士 曾我 道照		外2名

明 細 書

1. 発明の名称

紫外線硬化型プリプレグ

2. 特許請求の範囲

紫外線硬化型プリプレグの組成が強化繊維、紫外線硬化樹脂、紫外線硬化触媒、紫外線によつて色調が変化する色素からなることを特徴とし、プリプレグの表層の一面が、耐候性を有し且つ紫外線硬化樹脂によつて硬化後に一体化するフィルムを有するか、そのフィルムを含まないプリプレグ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紫外線硬化型シート並びにそれを使用する施工法に関する。

発明の背景

紫外線(以下、光と略称する)硬化技術の応用は光硬化型樹脂、光硬化開始剤、硬化装置等の急速な進歩によつてインキ、塗料、成形品、接着剤、繊維加工と広い分野で実用化されている。この傾向は強化プラスチック(以下 FRP と称す)

及び同ライニングにおいても成形の簡単化、省力化として注目されている。ここに光硬化 FRP シートはあらかじめ光開始剤を含む樹脂をガラス繊維のような強化繊維基材に含浸させて不用な光を遮つておけば長期に保存が可能で、太陽光を含む紫外線の照射によつて硬化させることができる、いわゆるプリプレグであり、樹脂としてポリエステルを使用するプリプレグは昭和48年ごろから既に発表されていた。

近年、この種のプリプレグが産業界で一層注目されているが、その硬化手段に基因して光の強さやシート厚による硬化の不整い等硬化管理面で不安視され、事前に光量計を持ち込んで樹脂の硬化を管理する等の手段が必要であつた。従つてこの種のプリプレグのより広い普及のためにより簡便な信頼性の高いプリプレグの出現が要望されている。

また、この種のシートの簡便性、厚膜性(ライニングの特長)は長期防食用として注目され、従来の FRP ライニング分野への利用が展開され

ようとしているが、特に紫外線硬化型である必要から紫外線老化防止剤の添加等に制約が生じやすく、用途によつては耐候性において不十分であるケースも生じ、耐候性の改善された紫外線硬化型プリプレグが要望されている。

本発明者らはこれらの要望に鑑み鋭意検討を重ねた結果、紫外線によつて色調が大きく変化する色素を光硬化シートまたは同光硬化シートと併せて使用するプライマーに配合するかまたは両者に配合することによつて上述の要望を満たしうることを知つた。

更に耐候性の改善についても従来の光硬化型FRPシートがシート形成のためのライナーとして薄いプラスチックフィルムや離形紙を使い、使用時または硬化時にライナプラスチックフィルムを剥していたのに対して耐候性に秀れ且つ繊維強化樹脂シートとの接着性に秀れたライナーフィルムを備えた構成の繊維強化プリプレグシートとすることによつて大巾な耐候性の改善がなしうることを知つた。このライナーフィル

ム／イソシアネートが増粘する前に直ちに強化ガラス繊維例えばガラス繊維基材に含浸し脱泡する。通常強化ガラス繊維基材に含浸後、必要に応じ、ライナーフィルムを重ね、例えば一夜放置すれば所望のプリプレグが得られる。ライナーの配設はエポキシアクリレート／イソシアネート混合物をライナーフィルム上に流延した後、強化繊維を敷設してもよい。

本発明で使用する紫外線硬化型樹脂とはポリヒドロキシポリアクリレートであつてその代表はエポキシアクリレート化合物として知られており例えばビスフェノールAとエビハロヒドリンからのジグリシジルエーテル、多価フェノール／ホルマリン縮合物であるノボラック、クレゾールノボラックとエビハロヒドリンとから得られる多価グリシジルエーテル、ビスフェノールA、エチレンオキサリダクトとエビハロヒドリンの縮合物であるジグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ア

ムにも上記色素を含有または含有させなくともよいことは勿論である。

発明の概要

こうして本発明は紫外線硬化型プリプレグの組成が強化繊維、紫外線硬化樹脂、紫外線硬化触媒、紫外線によつて色調が変化する色素からなることを特徴とし、プリプレグの表層の一面が耐候性を有し且つ紫外線硬化樹脂によつて硬化後に一体化するフィルムを有するか、そのフィルムを含まないプリプレグに関する。

発明の詳細な記述

本発明によるプリプレグは従来ある紫外線硬化型FRPシートの製法を応用して製造できるが、以下のプリプレグ技術によつて造ることができる。

すなわちポリヒドロキシポリアクリレートであるエポキシアクリレート樹脂のような光硬化型樹脂に光硬化触媒、紫外線により色調が変化する色素を溶解又は分散させ、その後イソシアネートを混合溶解させ、エポキシアクリレー

ジピン酸、ダイマー酸等の如き有機カルボン酸とエビハロヒドリンの縮合物であるジグリシジルエステル、安息香酸とエビハロヒドリンとの縮合物であるグリシジルエーテルエステル、シアヌール酸、イソシアヌール酸とエビハロヒドリンとの縮合物であるグリシジール、大豆油エポキシ等のエポキシ単独または混合物をアクリル酸またはメタクリル酸のような不飽和一塩基酸とをエステル化触媒例えばトリエチルアミン、ジメチルアニン、ベンジルジメチルアミン、イミダゾール、ベンジルトリメチルアンモニウムフロライド、ジエチルアミン硫酸塩の存在下で製造されたものが含まれる。不飽和一塩基酸の一部を飽和または不飽和二塩基酸及びその無水物により置換したものを使用することができる。更に、不飽和一塩基酸に代えてヒドロキシエチル（またはプロピル）アクリレートまたはメタクリレートと二塩基酸無水物との付加物であつてもよい。

エポキシアクリレートの強化繊維への含浸を

よくするための反応性希釈剤としてはスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、 α -メチルスチレン等の反応性単量体が通常使用されるが、上記単量体に換えて、或は加えて、メチルア(メタ)クリレートのようなア(メタ)クリレート、フェノキシエチルアクリレート等のようなアクリルモノマー、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のアルコールのジア(メタ)クリレートモノマーであつてもよく、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の多価アルコールのポリア(メタ)クリレート例えばトリア(メタ)クリレートであつてもよい。更にポリエステルア(メタ)クリレートを上記単量体または多価アルコールア(メタ)クリレートを代替または併用できる。反応性希釈剤の使用量はエポキシアクリレートを強化繊維マツトに含浸するのに好都合な粘度を与える量であり、例え

ばエポキシエステルと反応性希釈剤との合計の10~60重量多またはそれ以上である。

光硬化触媒としては例えばジアセナル、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインエーテル、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、シクロルフエノキシアセトフェノン、ヒドロキシルイソブチルケトン、ベンジルジメチルケタール、クロルチオキサントン、エチルアントラキノンのような主としてケトン化合物である。

紫外線によつて大きく色調が変化したり退色する色素としてはエオシン、エオシンレーキ、アクリジンオレンジ、アリザリンブルー、オーラミン、クリスタルバイオレット、コンゴーレッド、チオニン、ナフトールイエロー、ニュートラルレッド、ピクトリアブルー、ビスマルクブラウン、ベンゾパーブリン、マラカイトグリーン、マゼンタ、メチルバイオレット、メチレンブルー、ローズベンガル、デュアジン、ベシツクレッド、レマクリルブルー、レマクリル

グリーン等であり、特にメチレンブルー、デュアジン、ベシツクレッド、レマクリルブルー、レマクリルグリーン等が好適である。

本発明で使用するイソシアネートは既知のいずれのイソシアネートでもよく、例えばジフェニルメタンジイソシアネート及びその変性体多価イソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及びそのグリコールまたはトリメチロールプロパンアダクトのような活性多価イソシアネート基含有化合物等を示例のため挙げる事ができる。

これらからなる配合物は硬化物物性や光硬化性において有益であると共に、その樹脂中の一部分の水酸基が多価イソシアネートと反応し未だに柔軟性を失わない範囲で高分子化し、上記単量体に溶解して粘着性であり、強化繊維に含浸後貯蔵中に繊維と樹脂が分離することはない。所望のブリブレッグとなるためにはエポキシアク

リレート分子中の水酸基の数と多価イソシアネート化合物中のイソシアネート基の数と、その使用割合によつて決まり、粘着性のないブリブレッグにならないように使用目的に応じて分子中に2個以上の水酸基をもつエポキシアクリレートと分子中に2個以上のイソシアネート基をもつイソシアネート化合物について幾つかのルーチンを行えば容易に決定できる。通常知られるポリエステルアクリレート樹脂やウレタンアクリレート樹脂のような紫外線硬化樹脂にウレタン化前駆体としてエポキシアクリレートを加えることによつてもブリブレッグを製造できることは当業者により容易に理解できよう。

イソシアネートをエポキシアクリレート/反応性希釈剤に混合溶解に際し、イソシアネートの副次的反応を抑えるためにエポキシアクリレート樹脂にゼオライトである「モレキュラーシーブ」やギ酸オルトエステルである「パーマフロ-OF」(商品名)で処理することが好都合なこともある。

これら上記樹脂は強化繊維を加えなければそのまま被着体へのプライマーとして使用でき、その際の光硬化触媒、色素については光硬化型強化繊維シートで述べたものを使用できる。通常は光照射面側から色調の変化を示すのでシートの厚みの方向に硬化の完了を知るためにプライマーにも色素を添加しておくことはより確実な施工手段でもある。

光硬化型強化繊維シートとしての強化繊維としては有機または無機のいずれの強化繊維も使用できるが、通常手積み成形で使われているタイプのガラス繊維すなわちテョツプトストランドマット、ロービングクロス、手織り、綾織りのような織物である。必要に応じてサフェースマットを併用してもよい。有機繊維としてはポリプロピレン、ポリエステル、ビニロン等である。

光硬化に必要な光硬化触媒は通常樹脂100重量部当り0.1〜5重量部、より実用的には0.5〜3重量部使用すればよく、色素は樹脂

通常の光硬化型FRPシートは両面離形紙又は片面離形紙、片面保持ライナーフィルムとしてポリプロピレンフィルムやポリエステルフィルムを用い、中間に強化ガラス繊維含浸樹脂を挟んだシート状プリプレグであり、手作業やシートモールドコンパンド製造装置によつて造られ、含有単量体の飛散防止と遮光のためアルミニウム箔やメタライズドフィルムに包んで保管する。そして使用時に、これら離形紙をはがし使用されていた。本発明で特に強調している耐候性、耐薬品性の必要に応じて使用される保持ライナーフィルムは上記プロピレンフィルムやポリエステルフィルムに代るものであり、製造時は強化繊維シート保持ライナーフィルムであると同時に使用時には繊維強化シートと一体化する光硬化樹脂を介して繊維強化シートに接着して、繊維強化シートの構成要素をなし、耐候性、耐薬品性等について高性能を発揮させるものであり、材料としてはコロナ放電加工したポリエチレンまたはポリプロピレン、ベンゾフェノン等によ

100重量部当り0.001〜1重量部、より実用的には0.005〜0.1重量部で充分である。プライマーとして使用した場合にはこれらに加えてガラスフレークやタルク等の充填剤を加えてもよい。

る化学処理したポリエチレンまたはポリプロピレンも使用できるが、各種紫外線発生装置にも対応できるより信頼性が高く且つ決定的なものとしては「テドラフィルム」として知られるフッ化ビニルフィルムである。ライナーフィルムの厚さは0.01〜0.1mmが好ましく、より実用的には0.025〜0.05mmの接着付与グレードの透明品である。

以下、実施例を掲げて本発明を説明するが、これらの実施例は示例のためのものであり、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

参考例 1

光硬化型エポキシエステル〔樹脂液(A)〕の製造

エポキシ当量485のエピビスタイプジグリシジルエーテル1000g、メタクリル酸172g、エステル化触媒としてジメチルベンジルアミン1.72g、重合禁止剤としてハイドロキノン0.6gを配合して110℃で7時間反応させ、^価酸価3.8の樹脂を得た。これをスチレンで希釈し樹脂液(A)を得た。水分はカールフィツシャー

法で0.09%、粘度は25℃で4.3ポイズであつた。

参考例 2

光硬化型エポキシエステル〔樹脂液(B)〕の製造

参考例1で使用したのと同じエピビスタイプグリシジルエーテル1000g、アクリル酸144g、エステル化触媒としてトリフェニルホスフィン3.5g、重合禁止剤としてハイドロキノン0.8gを配合し、120℃で4時間反応し、酸価4.7の樹脂を得た。これをスチレン1000gで希釈し、樹脂液(B)を得た。水分はカールフィツシャー法で0.087%、粘度は25℃で3.8ポイズであつた。

参考例 3

エポキシエステル〔樹脂液(C)〕の製造

エポキシ当量176のヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル705g、アジピン酸140g、アクリル酸145g、エステル化触媒としてジヒドロキシエチルアニリン3g、重合禁止剤としてハイドロキノン0.8gを配合し、

120℃で3時間20分反応し、酸価4.2のアジピン酸変性樹脂を得た。これにスチレン600g、メチルメタクリレート200gで希釈して3.2ポイズの樹脂液(C)を得た。

参考例 4

エポキシエステル〔樹脂液(D)〕の製造

エポキシ当量338のビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリンとから得たジグリシジルエーテル700g、アクリル酸144g、エステル化触媒としてトリエチルベンジルアンモニウムクロライド3.5g、重合禁止剤としてハイドロキノン0.4gを配合し、125℃で3時間反応させ、酸価2.0、粘度280ポイズ(25℃)のエポキシアクリレート〔樹脂液(D)〕を得た。

実施例 1

参考例1の樹脂液(A)200g、メチレンブルーN,Nジメチルフォルムアミドの1%溶液1g、光硬化触媒としてメルク社の「デロキユア1173」4g、イソシアネートとして化成アツプジョン

社の143L11gを溶解する。これをワックス加工した離形紙上に流延し、その上によく乾燥したガラス繊維チョツプストランドマツト(300g/m²)、ガラスサーフェーシングマツト(40g/m²)の順に敷き重ね、保持ライナーとして市販のポリプロピレンフィルムを重ね、得られた積層物を上面からしごいて脱泡させて樹脂量70重量%のシートとした。このものをアルミ箔紙に包み、一昼夜放置すると含浸樹脂液(A)中でウレタン化反応が進行し、樹脂とガラス繊維との移動が極めて少ない光硬化型FRPプリプレグシートが得られた。このシートをシート(A)とする。

実施例 2

参考例2の樹脂液(B)500g、メチレンブルーの1%N,Nジメチルホルムアミド溶液2g、光硬化触媒としてアツプジョン社のジエトキシアセトフェノン7.5g、イソシアネートとして化成アツプジョン社の143L25gを溶解し、得られた配合液を離形紙上に流延し、その上に

ガラス繊維のチョツプストランドマツト(450g/m²)を敷設し、耐光性オーバフィルム(ライナー)としてデュポン社のタイプ15処理Aの「テドラ」フィルムを重ねた後、「テドラ」フィルム上から絞りローラーで加圧脱泡し、樹脂量63重量%のシートとした。このシートをアルミ箔紙に包み、一昼夜放置すると実質的にイソシアネート基を含まない増粘した光硬化型FRPプリプレグシートを得た。このシートをシート(B)とする。

実施例 3

参考例3の樹脂液(C)200g、レマクリルブルーJG(Remacryl Blue JG)の1%N,Nジメチルホルムアミド溶液2g、光硬化触媒としてチバガイギー社の「イルガキユアー651」4g、イソシアネートとして143L10g、ウレタン塗料添加剤としてバイエル社の「パーマフローOP」6gを溶解し、得られた配合液をデュポン社のタイプ15、処理Aの「テドラ」フィルム上に流延し、その上にガラスサーフェ

ースマツト、ガラスチョツプドストランドマツト ($450g/m^2$) の順に重ね、自然含浸後、その上に離形紙を重ね、樹脂量64重量%のシートを得た。このシートをアルミ箔紙に包み、一昼夜放置して増粘した光硬化型FRPプリプレグシートとした。これをシート(C)とする。

実施例 4

参考例4の樹脂液(D)80g、新中村化学のビスフェノール型のエーテルジ(メタ)クリレートモノマである「BPE-4」120g、メチレンブルーの1%N,Nジメチルホルムアミド溶液4g、メチルメタクリレート10gを加えて粘度を4ポイズとし、これにucc社のモレキュラーシーブ4Aを加えて1週間放置した後分別し、母液にシイソシアネートとして化成アツプジョン社のポリイソシアネートである「PAPI」12gを添加し、得られた配合樹脂液を用いて実施例と同様にしてプリプレグシート(D)を造つた。

参考例 5

プライマーの製造

と実用硬さである。この時点で鉄板とのアドヒージョン型接着テストを行うと表面の任意5点の最小接着強さ5kg/cm²、最大接着強さ40kg/cm²、平均28kg/cm²であつた。色素を配合しない場合この時点で表面硬さから硬化終了と判断しやすいが色素は未だ完全に退色しておらず、引続き15分間照射するとメチレンブルーは完全に退色し、この時点、並びに引続いて15分後の接着テストでは最小35kg/cm²、最大45kg/cm²、平均42kg/cm²の一定値となり、実用強度となつていた。色素配合により配置ランプの設計やランプ寿命による硬化ムラ、シート厚みによる硬化ムラを本発明により排除できることを把握できる。

試験例 2

太陽光線下でサンドブラストにより表面あらさ約40μとして粗面鉄板上に参考例5のプライマー18.0g/m²を塗布し、その上に実施例2のシート(B)の離形紙面をはがして圧着した。一方、比較のために実施例2のシートBのテドラ

参考例1～参考例4の樹脂液500g、タルク250g、メチレンブルーの5%アルコール液10g、ベンゾインイソプロピルエーテル10gを配合してプライマーを造つた。

試験例 1

スタンレー電機製のサンランプ(250W)4本を40cm×50cm、高さ50cmに配置し、その対角線上にサンドブラストで約40μのあらさの粗面化した鉄板上に参考例5のプライマーを平方m²当り150gの割合で塗布し、その上に実施例1のシート(A)の離形紙を剥がして前記プライマー上に圧着しよくなじませて20×20cm²の大きさで貼つた。

比較のために参考例5及び実施例1のシート(A)より色素のメチレンブルーを省略したものを同様に準備し、それぞれ照射した。

プリプレグシートは表面より硬化し、10分後ライナーのポリプロピレンフィルムを剥してプリプレグシートの硬度を測定したところバコール硬さ(GY 934-1)によつて実用硬度25

フィルムに替えてポリエステルフィルム(デュポン社「マイラー」)をライナーとして比較例シート^(B)と同様に鉄板上に貼つた。これらを太陽光(岩崎電機照度計による紫外線の強さ320~400W/m²)の下で3時間照射しプリプレグ中の樹脂を硬化させた。実施例2のシートBはそのまま、比較例シートはマイラーフィルムをはがしてサンシャインウエザオメータ耐候性試験機中で750時間耐候試験を行つた。テドラフィルムを構成要素としない通常のFRP表面は表面層のガラスが露出するのに対して実施例2のシートBは損傷を認めなかつた。

試験例 3

径約30cmの銅管の外表面をサンドブラストした後、昭和高分子(株)製ビニルエステルRT833100g当り光硬化触媒のイルガキュアー651(チバガイギー製)2gを溶解して得たプライマーを120g/m²の割合で塗布し、その上に実施例3のシートCの離形紙をはがした面を巻きつけた。重ね合わせ部では下層のライナフィ

ルムのテドラフィルムを切取つてプリプレグ層を裸出させて重ね合せた。これを太陽光に4時間照射し、陰となつた未だ色素のブルー色が残つたシート面は試験例1に用いたサンランプによつて15cm距離より60分間照射して色素を退色させた。本発明のシートにより補助的にサンランプで硬化させるべき部位、時間を簡単に設定できた。

試験例 4

実施例4のシート(D)の離形紙をはがし、裸出面をマイラーフィルムに接するようにおき、上面のライナーフィルム(ポリプロピレンフィルム)をはがしてマイラーフィルムをかぶせ、2kW高圧水銀ランプ(有効管長1cm当り80W)を照射距離25cmで1分間照射したところ退色したので照射を中止した。この硬化シート(D)の曲げ強さは 14 kg/mm^2 、曲げ弾性 730 kg/mm^2 、引張り強度 13 kg/mm^2 、弾性率 670 kg/mm^2 、破断伸び1.20%で通常の触媒硬化FRPと変らなかつた。